# Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Kurt Tschudin
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.
1946

# Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Kurt Tschudin
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.
1946

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Miescher und Dr. P. Huber.

Basel, den 22. Februar 1946.

Prof. Dr. A. Speiser

Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XIX. Jahrgang, No. 2, 1946.

# Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis

von Kurt Tschudin.

*Inhalt**): Mit einer elektrischen Waage wird die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Eisschicht im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, wobei die Oberflächentemperatur mit einem feinen Thermoelement gemessen wird. Daraus lässt sich unter Verwendung der gaskinetisch berechneten, maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit für jede Versuchstemperatur der Verdampfungskoeffizient ermitteln.

In dem untersuchten Temperaturintervall von $-85^0$ C bis $-60^0$ C ergibt sich für Eis ein von der Temperatur unabhängiger Verdampfungskoeffizient, dessen Wert 0,94 dem theoretischen Maximalwert 1 sehr nahe kommt. Dies steht im Gegensatz zu den von anderer Seite erhaltenen Resultaten an der flüssigen Phase, für die ein Wert von 0,04 gemessen worden ist.

## I. Einleitung.

§ 1. Wasser als eine der verbreitetsten und technisch wichtigsten Substanzen ist in allen Aggregatzuständen eingehend untersucht worden. Dorsey[1]) hat das gesamte Wissen in neuerer Zeit kritisch gesichtet und in einer Monographie verarbeitet. Es ist wohlbekannt, dass das Wasser in mancher Hinsicht im Vergleich zu den übrigen Substanzen ein ganz anomales Verhalten zeigt.

So hat Alty[2]) mit seinen Mitarbeitern für Wasser eine unerwartet kleine Verdampfungsgeschwindigkeit, d. h. pro Flächen- und Zeiteinheit verdampfende Substanzmenge, gemessen, nachdem es ihm gelungen war, durch eine sinnreiche Methode die erheblichen Schwierigkeiten der Messung zu überwinden. Seine Ergebnisse sind nach ganz anderem Messverfahren von Prüger[3]) bestätigt worden. Von beiden wird übereinstimmend gefunden, dass das Verhältnis der tatsächlichen zur gaskinetisch berechneten, maximalen Verdampfungsgeschwindigkeit, welches Verhältnis man den Verdampfungs- oder Kondensationskoeffizienten nennt, nur 0,04 beträgt. Es liegt nahe, diese starke Kondensationsbehinderung Assoziationsphänomenen zuzuschreiben, deren Ursache vielleicht im grossen Dipolmoment der $H_2O$-Moleküle begründet ist.

Mit Assoziationserscheinungen erklären auch Barnes und Vipond[4]) ihre Versuche über die Sublimationswärme des Eises,

*) Vorläufige Mitteilung s. E. Miescher und K. Tschudin, Helv. Phys. Acta **18**, 456, 1945.

für die sich bei langsamem und schnellem Wegführen des Dampfes Unterschiede ergaben, die ungefähr dem Betrag der Schmelzwärme gleichkommen. Doch hat MIESCHER[5]) zeigen können, dass zum mindesten dann, wenn die $H_2O$-Moleküle durch sofortige Kondensation am Zurückkehren zur Eisoberfläche verhindert werden, d. h. bei molekularer Verdampfung, das Eis in nicht assoziierter Form verdampft.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Verdampfungsgeschwindigkeit bei molekularer Eisverdampfung für verschiedene Temperaturen zu messen und den Verdampfungskoeffizienten daraus zu berechnen. Im Vergleich zu den bisher ausgeführten Messungen derselben Grösse an anderen Stoffen[6]) bestand die Aufgabe im Falle des Eises darin, eine neuartige Methode auszuarbeiten, die im Temperaturbereich weit unterhalb der Raumtemperatur brauchbar ist.

## II. Methodik.

§ 2. Die Verdampfungsgeschwindigkeit eines Stoffes hängt exponentiell von der Temperatur der verdampfenden Oberfläche ab. Wir bezeichnen die direkt durch Wägung bestimmte, pro $cm^2$ Oberfläche und pro sec bei der Temperatur $T$ verdampfende Menge mit $G_{exp}(T)$ (g $cm^{-2}$ $sec^{-1}$). Damit der wahre Wert $G_{exp}$, der eine den Phasen*übergang* charakterisierende Grösse ist, gemessen werden kann, muss die Bedingung für „freie" Verdampfung eingehalten werden, d. h. die Dampfphase muss so rasch entfernt werden, dass durch sie die Teilchen, welche die Oberfläche verlassen, nicht behindert werden. Zu diesem Zwecke muss im Vakuum eine tiefgekühlte Kondensationsfläche so nahe an die verdampfende Substanzschicht herangebracht werden, dass der gegenseitige Abstand klein ist gegen die freie Weglänge im Dampf. Hierdurch wird den Messungen eine obere Grenze gesetzt. Die Oberflächentemperatur $T$ und damit $G_{exp}(T)$ kann durch Änderung der Wärmezufuhr, die für die Verdampfung notwendig ist, variiert werden; wegen des exponentiellen Zusammenhangs muss die Temperatur sehr genau bestimmt werden.

Aus dem Sättigungsdampfdruck $p_s(T)$, also einer Grösse, die für das *Gleichgewicht* gilt, kann, da er die Stosszahl pro Flächeneinheit im gesättigten Dampf bestimmt, ein Maximalwert für die Verdampfungsgeschwindigkeit $G_{max}(T)$ berechnet werden, wie schon HERTZ[7]) gezeigt hat. Es gilt:

$$G_{max} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \frac{p_s}{\sqrt{T}},$$

worin $M$ = Molekulargewicht und $R$ = Gaskonstante. Man nimmt dabei an, dass im Gleichgewicht die Verdampfung in gleicher Weise wie im Nichtgleichgewichtsfall erfolgt, und erhält die Geschwindigkeit der Verdampfung für den Fall, dass keine Reflexion der stossenden Moleküle auftritt. Wenn hingegen im Gleichgewicht nur der Bruchteil $\alpha$ der stossenden Moleküle kondensiert, also der Bruchteil $1-\alpha$ reflektiert wird, so ist $G_{\text{exp}} = \alpha G_{\text{max}}$. Man findet also $\alpha$, eine Zahl, für die sich der Name „Verdampfungskoeffizient" (s. VOLMER[6])) eingebürgert hat:

$$\alpha = \frac{G_{\text{exp}}(T)}{G_{\text{max}}(T)}.$$

Es ist zu beachten, dass $\alpha$, das eine Funktion der Temperatur sein kann, wie $G_{\text{exp}}(T)$ eine für jeden Stoff spezifische Grösse darstellt, deren theoretische Bedeutung in neuerer Zeit von HERZFELD[8]), wenn auch nur in allgemeinen Zügen, diskutiert worden ist.

## III. Apparatur.

§ 3. Die zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis verwendete *Vakuumapparatur* ist in ihren wichtigsten Teilen in Fig. 1 wiedergegeben. In der hochevakuierten Glasapparatur $G$ ist am verlängerten Zeiger $H$ der Waage der metallene Substanzträger $E$ für die dünne Eisschicht angebracht. Im Abstande von 3 mm über der Eisschicht befindet sich die mit flüssiger Luft gekühlte Kondensationsfläche $K$ aus Glas, 2 cm darunter eine Heizspirale $W$, welche die Versuchstemperatur im gewünschten Masse zu erhöhen gestattet.

Die Erzeugung des Vakuums ($10^{-5}$ mm-Hg) erfolgt mit einer Leybold'schen Quecksilberdiffusionspumpe Modell $E$ und einer mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertasche. Mit einem Kompressionsmanometer nach Moser wird das Vakuum kontrolliert. Die Dichtungen $D_1$ und $D_2$ bestehen aus Apiezon-Q.

§ 4. Die Menge des verdampfenden Eises wird mit einer elektrischen *Vakuumwaage* in Form eines Drehspulmesswerkes*) gemessen, wobei der Zeiger $H$ das zu wägende Gewicht trägt. Wie bei den von MIESCHER[5]) und METZGER[9]) benützten Waagen, bildet der von aussen regelbare Messtrom der Drehspule, mit dem die Spitze des Zeigers ständig auf die Nullmarke $Z$ eingespielt werden kann, das Mass für das Gewicht. Zu beiden Seiten der Drehspule $S$ sind auf der Achse je zwei Spiralfedern für die Zuleitungen zur

*) Von der Firma Trüb-Täuber & Co., Zürich.

Drehspule und zum Thermoelement angebracht. Diese zwei Federnpaare und die Gegengewichte $G_1$ und $G_2$ bestimmen die Nullage des Substanzträgers $E$. Das Direktionsmoment der Federn beträgt insgesamt 24 dyn cm Grad$^{-1}$. Da die feinen Zeigerspitzen bei $Z$ sich mit einer Genauigkeit von 0,1 mm einstellen lassen, was bei der Länge des Waagarmes von 12 cm einem Winkel von $0{,}05^0$ entspricht, so resultiert für die Gewichtsbestimmung der Eis-

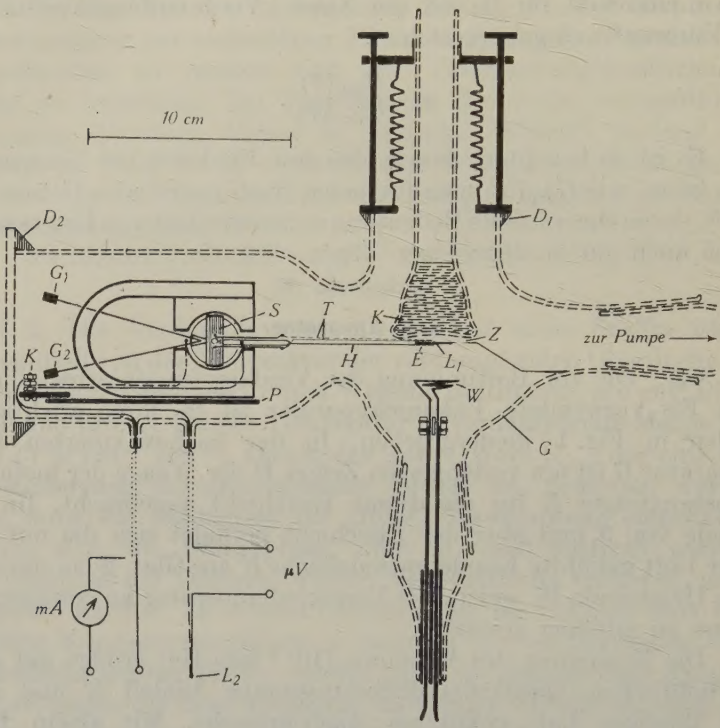


Fig. 1.
Vakuumapparatur.

schicht eine Genauigkeit von $\frac{0{,}05 \cdot 24}{12}$ dyn = 0,1 mg*. Die Stromempfindlichkeit der Waage beträgt 3,4 mg/mA.

§ 5. *Thermoelement.* Für die besonders heikle Messung der Oberflächentemperatur des Eises wurden feine Kupfer-Konstantan-Thermoelemente aus 0,05 mm dicken, emaillierten Drähten hergestellt. Bestreicht man die mit Schmirgelpapier blank gemachten und nachher gut verdrillten Drahtenden mit einer Spur zinnhaltiger Lötpaste und erhitzt sie in der Flamme, so entstehen Lötstellen, deren Durchmesser unter 0,1 mm liegen.

Die erste Lötstelle $L_1$ befindet sich in der Eisschicht auf $E$ (vgl. Fig. 2), die zweite, $L_2$, in einem Thermostaten ausserhalb der Glasapparatur.

Sollen keine störenden elektromotorischen Kräfte auftreten, so muss dafür gesorgt werden, dass die Übergangsstellen zwischen den Thermoelementdrähten und den bronzenen Spiralfedern $A_1$ und $A_2$, resp. $B_1$ und $B_2$, auf gleicher Temperatur sind (vgl. Fig. 2). Diese Temperaturgleichheit kann erstens durch die Wärmeentwicklung in der benachbarten Drehspule und zweitens durch die Wärmeleitung der Thermoelementdrähte gestört werden.

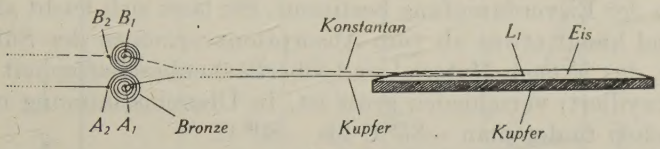


Fig. 2.
Thermoelement und Eisschicht.

Es zeigte sich experimentell, dass der Einfluss der Joule'schen Wärme der Drehspule auf die Temperaturmessung vernachlässigt werden kann, wenn der Messtrom innerhalb der Grenzen $\pm 20$ mA bleibt.

Zur Unterdrückung der zweiten Störung wurden die Thermoelementdrähte zwischen $L_1$ und $A_1$, resp. zwischen $L_1$ und $B_1$, so lang ($> 12$ cm) gewählt, dass der nach der Theorie der Wärmeleitung berechnete Fehler in der Temperaturmessung sicher vernachlässigt werden kann. Versuche bestätigten, dass eine Vergrösserung der Drahtlänge von 12 auf 20 cm ohne messbaren Einfluss auf die Temperatur ist.

Die *Eichung* des Kupfer-Konstantan-Thermoelementes bedarf grosser Sorgfalt, beeinflusst doch ein Temperaturunterschied von $1^0$ C die Verdampfungsgeschwindigkeit wegen des exponentiellen Funktionsverlaufs im ganzen untersuchten Temperaturbereich um ca. 15%.

Am besten wird so verfahren, wie es von Scott[10]) empfohlen wird. Danach genügt es, die elektromotorische Kraft des zu eichenden Thermoelementes für wenige Temperaturwerte zu messen und die über grosse Temperaturintervalle nahezu konstante, relative Abweichung von den von Scott angegebenen Tabellenwerten zu berechnen.

In unserem Fall wird die Eichung in der Hauptsache mit einer Kältemischung aus $CO_2$-Alkohol bei Temperaturen zwischen $-80^0$ und $-40^0$ und unter Verwendung eines amtlich geeichten Wider-

stands- und eines Präzisions-Pentan-Thermometers ausgeführt. Die Ermittlung der elektromotorischen Kraft erfolgt wie bei den Eisversuchen mit einem Cambridge-Kompensationsapparat in Verbindung mit einem Weston-Normalelement und einem Spiegelgalvanometer auf ein Mikrovolt genau. Die mittlere Abweichung der Scottschen Tabellenwerte von unseren Eichwerten beträgt 4,3%.

§ 6. Wird die Spirale $W$ nicht geheizt, so stellt sich die tiefste Temperatur der Eisschicht ein. Diese wird durch den Strahlungsaustausch mit der Umgebung und durch den Wärmeverbrauch infolge der Eisverdampfung bestimmt. Sie lässt sich leicht abschätzen und hängt etwas ab vom Absorptionsvermögen der Substanzträger, das je nach Material und Oberflächenbeschaffenheit (blank oder oxydiert) verschieden gross ist. In Übereinstimmung mit den Versuchen findet man $-85^0$ C bis $-80^0$ C.

Die obere Grenze für die Verdampfungstemperatur errechnet sich aus der Bedingung der freien Verdampfung (vgl. § 2) zu $-60^0$C. Sie wird für eine Heizleistung von 4 Watt erreicht. Die Verdampfung erfolgt hier 45mal rascher als an der unteren Grenze.

## IV. Messverfahren und Auswertung.

§ 7. Der kreisrunde Substanzträger aus Messing oder Kupfer von wenigen $cm^2$ Fläche wird auf Schmirgelpapier poliert und in der Flamme oxydiert, um eine gute Benetzung durch das Wasser zu gewährleisten. Nach der Befestigung des Plättchens am Hebelarm der Waage wird eine einige Zehntelmillimeter dicke Wasserschicht aufgebracht und die Waage in die Glasapparatur geschoben. Die Zuführungen für Thermoelement und Drehspule werden an den Klemmen $K$ (Fig. 1) angeschlossen. Mit den Gegengewichten $G_1$ und $G_2$ wird die Waage so justiert, dass sie bei ungefähr 50 mA einspielt, alsdann wird die Apparatur verschlossen und zunächst mit der Vorvakuumpumpe ausgepumpt. Dabei kühlt sich das Wasser bis auf einige Grade unter Null ab und gefriert plötzlich. Zuweilen entstehen Eisauswüchse von mehreren mm Länge; in solchen Fällen wird die Eisbildung wiederholt. So kann man meist nicht nur eine glatte, sondern auch durchsichtige Schicht erreichen. Nach der Eisbildung wird der Hahn zur Hochvakuumpumpe geöffnet und die Auffangfläche mit flüssiger Luft beschickt, worauf sich nach wenigen Minuten der stationäre Zustand ausbildet.

§ 8. Im Ausmasse wie das Gewicht der Eisschicht zufolge Verdampfens abnimmt, wird der Messtrom der Vakuumwaage

durch Regulierung von Hand geändert, sodass die Waage ständig einspielt. Jede Minute wird am mA-Meter die Grösse des Messstromes abgelesen. Ebenso wird in regelmässigen Zeitabständen die elektromotorische Kraft des Thermoelementes bestimmt. Auf diese Weise entsteht eine Messreihe, aus der $G_{exp}$ und $T$ erhalten werden. Durch passende Wahl der Heizleistung kann gemäss § 6 die gewünschte Oberflächentemperatur eingestellt werden. Mit ein

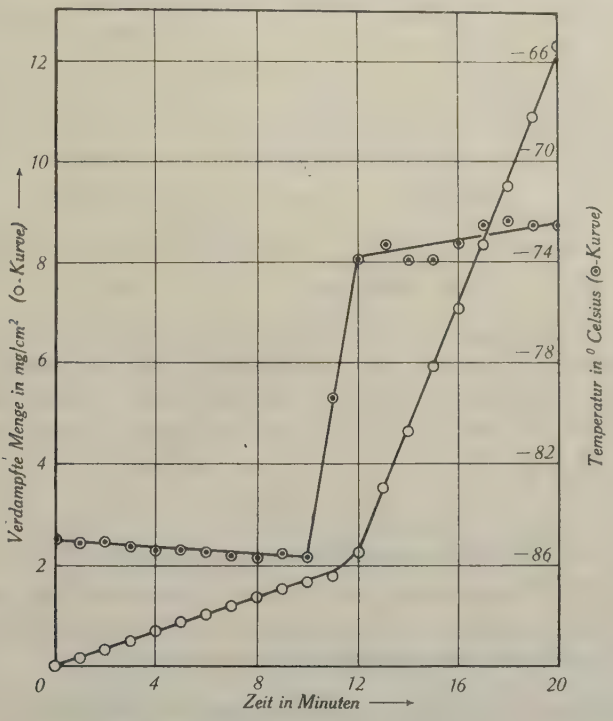


**Fig. 3.**

**Eisverdampfungs- und Temperaturkurve.**

und derselben Schicht können so Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Ein Beispiel nach der Auswertung zeigt Fig. 3.

Während des Verdampfens wird die Eismenge notwendigerweise kleiner. Dies äussert sich nicht nur in einer Abnahme der Eisdicke, sondern auch in einer langsamen Abnahme der Eisfläche, weil die Eisschicht am Rande dünner ist (vgl. Fig. 2). Der Versuch wird abgebrochen, wenn die Abnahme der Fläche 20% übersteigt. Während der Durchführung einer Messreihe muss darauf geachtet

werden, dass die Waage keine merklichen Ausschläge aus der Nulllage macht, da sonst die stationären Verhältnisse gestört werden. Doch gelingt dies mit einiger Übung im Handhaben des Kompensationsstromes leicht.

§ 9. Fig. 3 stellt als Beispiel eine Versuchsreihe dar. Die eine der beiden Kurven zeigt die verdampfte Eismenge in mg/cm², die andere den dazu gehörigen Temperaturverlauf. Die Verdampfungskurve ist bereits auf 1 cm² der Eisfläche reduziert, die geringe Abnahme der Eisfläche von 3,7 auf 3,4 cm² während des Versuches ist also eliminiert. Zur Auswertung werden nach Möglichkeit nur solche Zeitintervalle herangezogen, für welche die Temperaturschwankungen 1° nicht überschreiten. So erhalten wir für das Intervall von 0 bis 10 min (Heizleistung = 0 Watt):

$$G_{exp} = 0{,}00280 \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad t = -85{,}4^0 \text{ C},$$

für das Intervall von 13 bis 20 min (Heizleistung = 2 Watt):

$$G_{exp} = 0{,}0205 \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad t = -73{,}1^0 \text{ C}.$$

Zur Berechnung der zugehörigen $G_{max}$-Werte dient die Hertzsche Formel des § 2. Da nach Miescher[5]) Eis im Vakuum *mono*molekular verdampft, setzen wir für das Molekulargewicht $M = 18{,}016$ und erhalten die Verdampfungsgeschwindigkeit $G_{max}$ gemäss der Formel:

$$G_{max} = 247{,}6 \frac{p_s}{\sqrt{T}} \text{ mg cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

(Sättigungsdruck $p_s$ in mm-Hg).

Zu jeder Versuchstemperatur $T$ berechnet sich der zugehörige Dampfdruck nach der von Dorsey[1]) (p. 598) ausführlich diskutierten Washburnschen Formel:

$$\log_{10} p_s = -\frac{2445{,}5646}{T} + 8{,}2312 \log_{10} T - 1677{,}006 \cdot 10^{-5} T + 120514 \cdot 10^{-10} T^2 - 6{,}757169$$

($p_s$ in mm-Hg, $T = (273{,}1 + t\,^0\text{C})\ ^0\text{K}$).

Die Genauigkeit der aus dieser Formel bestimmten Dampfdruckwerte genügt vollauf, weichen sie doch von den von Weber[11]) mit grösster Sorgfalt gemessenen Werten höchstens um einige $^0/_{00}$ ab. Für die oberen Temperaturen reicht übrigens die Genauigkeit der von Dorsey auf p. 600/601 tabellierten Werte aus.

Für die Temperaturen der Fig. 3 seien die $G_{max}$-Werte mit den entsprechenden Verdampfungskoeffizienten angeführt:

$t = -85{,}4^0$ C, $G_{max} = 0{,}00289$ mg cm$^{-2}$ s$^{-1}$, $\alpha = 0{,}968$
$t = -73{,}1^0$ C, $G_{max} = 0{,}0212$ mg cm$^{-2}$ s$^{-1}$, $\alpha = 0{,}967$

## V. Ergebnisse.

§ 10. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aller Versuchsreihen zusammengestellt und ausgewertet. Aus den Erläuterungen des § 9 geht die Bedeutung der einzelnen Spalten hervor.

Die mit * bezeichneten Daten beziehen sich auf die Versuche mit einer 3,8 cm² grossen und 0,2 mm dicken Eisunterlage aus Messing, die übrigen auf diejenigen mit einer 1,00 cm² grossen und 0,4 mm dicken Kupferunterlage. Die Abweichung der beiden

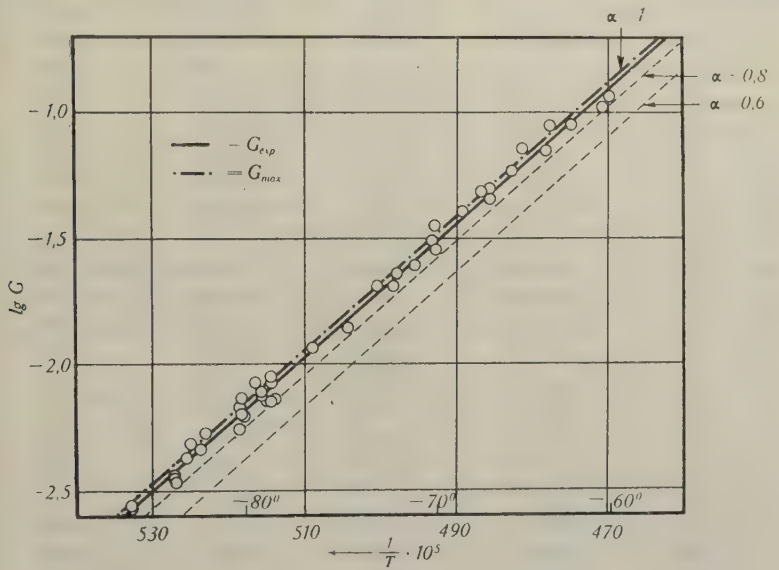


Fig. 4.
Verdampfungsgeschwindigkeit von Eis.

zu den verschiedenen Substanzträgern gehörenden Mittelwerte des Verdampfungskoeffizienten $\alpha$ liegt innerhalb der Fehlergrenzen des gesamten Mittelwertes. Letzterer beträgt:

$$\alpha = 0{,}942 \pm 0{,}012.$$

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass $\alpha$ im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig ist. Dies erkennt man auch aus Fig. 4, in der als Abszissen die Werte für $\frac{1}{T}$ und als Ordinaten die Logarithmen der Verdampfungsgeschwindigkeiten $G_{exp}$ aufgetragen sind. Die ausgezogene Kurve, welche die Messpunkte verbindet, verläuft parallel zu den zu $\alpha = 1{,}0$, $\alpha = 0{,}8$ und $\alpha = 0{,}6$ gehörenden Kurven, deren Ordinaten die berechneten Werte

Tabelle 1.

| Temp. °C | $G_{exp}$ mg cm$^{-2}$ s$^{-1}$ | $p_s$ mm-Hg · $10^3$ | $G_{max}$ mg cm$^{-2}$ s$^{-1}$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|
| * − 85,4 | 0,00280 | 0,160 | 0,00289 | 0,968 |
| * − 85,4 | 0,00277 | 0,160 | 0,00289 | 0,958 |
| * − 83,4 | 0,00368 | 0,226 | 0,00406 | 0,907 |
| − 83,4 | 0,00360 | 0,226 | 0,00406 | 0,887 |
| * − 83,3 | 0,00343 | 0,230 | 0,00413 | 0,831 |
| * − 82,8 | 0,00430 | 0,251 | 0,00450 | 0,956 |
| * − 82,6 | 0,00485 | 0,259 | 0,00465 | 1,043 |
| − 82,5 | 0,00470 | 0,264 | 0,00473 | 0,994 |
| * − 82,2 | 0,00462 | 0,278 | 0,00498 | 0,926 |
| − 81,9 | 0,00538 | 0,292 | 0,00523 | 1,029 |
| − 80,3 | 0,00693 | 0,382 | 0,00681 | 1,018 |
| − 80,3 | 0,00558 | 0,382 | 0,00681 | 0,820 |
| − 80,2 | 0,00743 | 0,388 | 0,00692 | 1,073 |
| − 80,2 | 0,00635 | 0,388 | 0,00692 | 0,918 |
| − 80,1 | 0,00625 | 0,394 | 0,00705 | 0,887 |
| − 79,5 | 0,00863 | 0,436 | 0,00776 | 1,112 |
| − 79,2 | 0,00758 | 0,459 | 0,00816 | 0,929 |
| − 79,2 | 0,00788 | 0,459 | 0,00816 | 0,966 |
| − 78,9 | 0,00723 | 0,482 | 0,00854 | 0,846 |
| − 78,7 | 0,00719 | 0,498 | 0,00882 | 0,817 |
| − 78,7 | 0,00900 | 0,498 | 0,00882 | 1,020 |
| − 78,7 | 0,00863 | 0,498 | 0,00882 | 0,979 |
| − 78,5 | 0,00735 | 0,515 | 0,00913 | 0,806 |
| − 76,6 | 0,0117 | 0,698 | 0,0123 | 0,952 |
| * − 74,7 | 0,0140 | 0,945 | 0,0166 | 0,843 |
| * − 73,1 | 0,0205 | 1,210 | 0,0212 | 0,967 |
| − 72,2 | 0,0257 | 1,390 | 0,0242 | 1,060 |
| − 72,0 | 0,0230 | 1,429 | 0,0249 | 0,923 |
| − 71,1 | 0,0248 | 1,644 | 0,0286 | 0,871 |
| * − 70,1 | 0,0312 | 1,913 | 0,0332 | 0,940 |
| − 70,0 | 0,0357 | 1,940 | 0,0337 | 1,060 |
| − 69,9 | 0,0287 | 1,967 | 0,0342 | 0,838 |
| − 68,5 | 0,0408 | 2,42 | 0,0418 | 0,977 |
| * − 67,4 | 0,0493 | 2,85 | 0,0492 | 1,003 |
| − 66,9 | 0,0500 | 3,07 | 0,0528 | 0,943 |
| − 66,9 | 0,0452 | 3,07 | 0,0528 | 0,855 |
| − 65,8 | 0,0592 | 3,60 | 0,0619 | 0,957 |
| − 65,1 | 0,0727 | 3,97 | 0,0681 | 1,073 |
| − 63,8 | 0,0718 | 4,77 | 0,0815 | 0,882 |
| − 63,6 | 0,0878 | 4,91 | 0,0840 | 1,044 |
| * − 62,4 | 0,0895 | 5,81 | 0,0991 | 0,904 |
| − 60,5 | 0,107 | 7,55 | 0,128 | 0,839 |
| − 60,0 | 0,119 | 8,06 | 0,137 | 0,868 |

$\alpha \cdot G_{max}$ sind. Für unser Temperaturintervall sind die Abweichungen der Kurven von der Geraden unmerklich.

Der oben angegebene mittlere Fehler für $\alpha$ von 1% enthält die systematischen Fehler bei der Eichung der Waage, der Ausmessung der Eisfläche und der Temperatureichung noch nicht. Allerdings fallen die ersten zwei Fehler, die zusammen weniger als 1% ausmachen, neben dem letzteren nicht ins Gewicht; denn die Ungenauigkeit bei der Temperatureichung (0,3°) liefert für die Verdampfungsgeschwindigkeit (vgl. § 5) und damit für den Verdampfungskoeffizienten einen Fehler von 5%. Damit erhalten wir für den Verdampfungs- oder Kondensationskoeffizienten:

$$\alpha = 0{,}94 \pm 0{,}06 .$$

Mit wachsender Temperatur wird infolge der rascheren Verdampfung der vertikale Temperaturgradient in der Eisschicht grösser, d. h. es vergrössert sich der Unterschied zwischen der gemessenen und der wahren Oberflächentemperatur. Tabelle 2 enthält Wärmestrom und Temperaturgradient, wie sie sich aus der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Verdampfungswärme, sowie der Wärmeleitfähigkeit des Eises berechnen lassen.

**Tabelle 2.**

| $t$ °C | −85 | −80 | −75 | −70 | −65 | −60 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| cal cm$^{-2}$ s$^{-1}$ | 0,002 | 0,004 | 0,010 | 0,022 | 0,044 | 0,087 |
| Grad/cm | 0,3 | 0,8 | 1,8 | 4 | 8 | 16 |
| $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ % | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 4 |

Da das Thermoelement in der Regel höchstens 1 bis 2 Zehntelmillimeter unter der Eisoberfläche liegt, ergeben sich so Temperaturdifferenzen zwischen 0,005° (bei −85° C) und 0,24° (bei −60° C). Die hieraus berechneten prozentualen Fehler für den Verdampfungskoeffizienten sind am Schluss der Tabelle 2 aufgeführt. Sie zeigen, dass am oberen Ende unseres Temperaturbereiches die Verdampfungskoeffizienten um einige Prozente vergrössert werden müssten, womit die im Mittel etwas kleineren $\alpha$-Werte für die höheren Temperaturen der Tabelle 1 erklärt werden können.

§ 11. Das Ergebnis der beschriebenen Messungen zeigt, dass an der Grenzfläche Eis—Wasserdampf keine Anomalie im kinetischen Verhalten der Moleküle besteht, wie sie aus den in § 1 genannten, weit schwierigeren Versuchen an der Wasseroberfläche

abgeleitet wird. Allerdings liegt zwischen der höchsten nach unserer Methode erreichbaren Temperatur von $-60^0$ C und dem Schmelzpunkt eine grosse Lücke, die jedoch experimentell nicht leicht auszufüllen sein wird. Die Bedingung für freie Verdampfung liesse sich nicht mehr erfüllen, so dass den aus dem Dampf zurückkehrenden Molekülen wie bei den Messungen am Wasser durch eine Druckmessung Rechnung zu tragen wäre. In diese Lücke fällt das ganze meteorologische Temperaturgebiet mit den interessanten Problemen der Schneemetamorphose[12]), zu deren Erklärung eine Substanzverschiebung längs der Oberfläche angenommen wird. Nach Volmers[6]) zwingenden Überlegungen bedarf ja auch die Deutung der hohen Verdampfungskoeffizienten fester Stoffe derselben Annahme, da die Geschwindigkeit der Ablösung vom starren Kristallgitter wegen des geringen Anteils der „Wachstumsstellen" an der Oberfläche nur ganz kleine Werte erwarten liesse.

Herrn Prof. Dr. P. Huber danke ich bestens für die Überlassung der Institutsmittel, ebenso den Herren Prof. Dr. M. Fierz und Dr. F. Metzger für wertvolle Ratschläge. Zum herzlichsten Dank bin ich Herrn Prof. Dr. E. Miescher, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, verpflichtet.

Physikalische Anstalt der Universität Basel.

### Literaturverzeichnis.

[1]) N. E. Dorsey, Properties of ordinary water-substance, Reinhold, New York, 1940.

[2]) T. Alty und C. A. Mackay, Proc. Roy. Soc. London A **149**, 104, 1935.

[3]) W. Prüger, Zeitschr. f. Phys. **115**, 202, 1940.

[4]) H. T. Barnes und W. S. Vipond, Phys. Rev. **28**, 453, 1909.

[5]) E. Miescher, Helv. Phys. Acta **14**, 507, 1941.

[6]) Vgl. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, 1939; ferner T. Alty, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 68, 1937; F. Metzger und E. Miescher, Nature **142**, 572, 1938; R. N. Haward, Far. Trans. **35**, 1401, 1939; K. Neumann, Zeitschr. f. phys. Chem. A **185**, 65, 1939, und A **191**, 284, 1942.

[7]) H. Hertz, Wied. Ann. d. Phys. **17**, 177, 1882.

[8]) K. F. Herzfeld, Journ. Chem. Phys. **3**, 319, 1935.

[9]) F. Metzger, Helv. Phys. Acta **16**, 32, 1943.

[10]) R. B. Scott, in „Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry", Reinhold, New York, 1941, p. 210.

[11]) S. Weber, Overs. Danske Forh. 459, 1915.

[12]) M. de Quervain, Exper. **1**, 207, 1945.

## *CURRICULUM VITAE*

Am 14. April 1918 wurde ich, KURT BENNO TSCHUDIN, als Sohn des Karl Tschudin, Bankangestellter und der Hanna, geb. Kestenholz, in Basel geboren. Heimatberechtigt bin ich in Lupsingen (Baselland) und Basel.

Von 1934—1936 besuchte ich die Basler Schulen und bestand im Frühjahr 1936 am Basler Realgymnasium die Maturitätsprüfung Typus B. Seit dem Sommersemester 1936 studierte ich an der Universität Basel. Im Frühjahr 1940 bestand ich die fachwissenschaftliche, ein Jahr später die pädagogische Prüfung für Mittellehrer in den Fächern Physik, Mathematik und Geographie und 1942 das Oberlehrerexamen in Physik und Mathematik. Das Nebenfachexamen in Mathematik legte ich 1942, diejenigen in theoretischer Physik und Geographie in den Jahren 1944 und 1945 ab. Gegenwärtig bin ich als Vikar am Mädchen- und am Realgymnasium tätig.

Die vorliegende Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER.

Während meines oft durch Militärdienst unterbrochenen Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten: P. BUCHNER, A. BUXTORF, R. DOERR, F. FICHTER, M. FIERZ, R. FLATT, H. GSCHWIND, P. HÄBERLIN, A. HAGENBACH, F. JAEGER, W. MATTHIES, E. MIESCHER A. OSTROWSKI O. SPIESS, P. VOSSELER, M. WEHRLI, H. ZICKENDRAHT.